

PATENT 2185-0555P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant:

K. MIYAKE et al.

Conf.:

UNASSIGNED

Appl. No.:

09/902,109

Group:

UNASSIGNED

Filed:

July 11, 2001

Examiner: UNASSIGNED

For:

POLYBUTADIENE COMPOSITION

LETTER

RECEIVED

Assistant Commissioner for Patents Washington, DC 20231

SEP 1 1 2001

August 9, 2001

washington, DC 20231

TO 4700

Sir:

TC 1700

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

Country

Application No.

Filed

JAPAN

2000-210999

July 12, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

Bv

John W. Bailey, #32,881

P.O. Box 747

JWB/end 2185-0555P Falls Church, VA 22040-0747

(703) 205-8000

Attachment

(Rev. 01/22/01)



日本 国 特 許 JAPAN PATENT OFFICE

Appl. No. 09/902,109
Docket No. 2185-0555P
K. MIYAKE of al.
Filed 7/11/01
F Birch, Stawart, Kolasch

E. Birch. LLP

(703) 205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2000年 7月12日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-210999

出 顏 人 Applicant(s):

住友化学工業株式会社

RECEIVED

SEP 1 1 2001

TC 1700

2001年 5月30日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





特2000-210999

【書類名】

特許願

【整理番号】

P151779

【提出日】

平成12年 7月12日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

C08F136/06

【発明者】

【住所又は居所】

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業

株式会社内

【氏名】

三宅 邦仁

【発明者】

【住所又は居所】

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業

株式会社内

【氏名】

井山 浩暢

【発明者】

【住所又は居所】

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業

株式会社内

【氏名】

肥後 睦子

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】

06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】

100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美 【電話番号】

06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】

100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】

06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

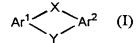
【プルーフの要否】 要 【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブタジエン系重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ブタジエン系重合体および一般式(I)



(式中、 Ar^{1} 、 Ar^{2} はそれぞれ独立に芳香環を示し、X、Yはそれぞれ独立に 炭素数 1 または 2 のアルキレン基、酸素原子またはカルボニル基を示す。) で示される化合物を含有することを特徴とするブタジエン系重合体組成物。

【請求項2】

ブタジエン系重合体がポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン 共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体または耐衝撃性ポリスチレン である請求項1に記載のブタジエン系重合体組成物。

【請求項3】

一般式(I)におけるXが炭素数1または2のアルキレン基である請求項1に 記載のブタジエン系重合体組成物。

【請求項4】

一般式(I)におけるYが炭素数1または2のアルキレン基である請求項3に 記載のブタジエン系重合体組成物。

【請求項5】

ブタジエン系重合体 100重量部あたりの一般式(I)で示される化合物の含有量が 0.01重量部以上である請求項1に記載のブタジエン系重合体組成物。

【請求項6】

ブタジエン系重合体に前記一般式(I)で示される化合物を含有させることを 特徴とするブタジエン系重合体の安定化方法。

【請求項7】

ブタジエン系重合体100重量部あたりの一般式(I)で示される化合物の使

用量が0.01重量部以上である請求項6に記載の安定化方法。

【請求項8】

前記一般式(I)で示される化合物からなることを特徴とするブタジエン系重合体用安定化剤。

【請求項9】

一般式(I)におけるXが炭素数1または2のアルキレン基である請求項8に 記載のブタジエン系重合体用安定化剤。

【請求項10】

一般式(I)におけるYが炭素数1または2のアルキレン基である請求項9に 記載のブタジエン系重合体用安定化剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明はブタジエン系重合体組成物に関し、詳しくは酸素が遮断された環境下でのブタジエン系重合体の熱劣化が防止されたブタジエン系重合体組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】

ブタジエンを単量体単位とするブタジエン系重合体は、加硫されたエラストマーと同様の強度、弾性特性を示すとともに、熱可塑性樹脂と同様の熱可塑性を示すことから、各種の成形品として広く用いられている。

ところが、ブタジエン系重合体は熱劣化し易く、加熱下で架橋して架橋物(ゲル化物)が発生し易いという問題があった。かかる架橋物は、ブタジエン系重合体を成形して得られる成形品の外観不良の原因となり、特にフィルム状の成形品においてはその強度を低下させる原因ともなるものである。

[0003]

かかるブタジエン系重合体の熱劣化が防止されたものとして、ブタジエン系重合体および酸化防止剤を含有するブタジエン系重合体組成物が提案されている(例えば特開平1-182308号公報など)。

[0004]

しかし、かかる従来のブタジエン系重合体組成物では、押出機の内部などのような空気が遮断された環境下で加熱された際の熱劣化の防止が十分であるとは言えなかった。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者は、空気が遮断された環境下におけるブタジエン系重合体の 熱劣化のないブタジエン系重合体組成物を開発するべく鋭意検討した結果、特定 の化合物を含有するブタジエン系重合体組成物は、かかる熱劣化が防止されてい ることを見出し、本発明に至った。

[0006]

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、ブタジエン系重合体および一般式(I)

$$Ar^1 \xrightarrow{X} Ar^2$$
 (I)

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれ独立に芳香環を示し、X、Yはそれぞれ独立に炭素数 1 または 2 のアルキレン基、酸素原子またはカルボニル基を示す。)で示される化合物(以下、「化合物(I)」とする。)を含有することを特徴とするブタジエン系重合体組成物を提供するものである。

[0007]

【発明の実施の形態】

本発明のブタジエン系重合体組成物に適用されるブタジエン系重合体とは単量体成分としてブタジエン単位を含む重合体であって、例えばポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンブロック共重合体、耐衝撃性ポリスチレンなどが挙げられる。かかるブタジエン系重合体はゴムであってもよいし、樹脂であってもよい。ポリブタジエンは、溶液重合により製造されたポリブタジエンゴムであってもよい。耐衝撃性ポリスチレンは、ポリブタジエン

ゴム、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、スチレンーブタジエン共重合体ゴム などで改質されて衝撃に対する割れなどの発生が少ないポリスチレンである。か かるブタジエン系重合体は、例えば溶液重合法、乳化重合法、解重合法などの通常の方法で製造することができ、それぞれ単独で用いられてもよいし、2種以上 を混合して用いられてもよい。

[0008]

化合物(I)において、 $A r^1$ および $A r^2$ はそれぞれ独立に芳香環を示すが、かかる芳香環としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。

[0009]

X、Yはそれぞれ2価の残基であり、それぞれ独立に炭素数1~2のアルキレン基、酸素原子またはカルボニル基を示す。炭素数1~2のアルキレン基は具体的にはメチレン基、ジメチレン基であり、その水素原子が他の原子または置換基で置換された置換アルキレン基であってもよい。X、Yのうちの少なくとも一方、例えばXは炭素数1~2のアルキレン基であることが好ましく、XおよびYが共に炭素数1~2のアルキレン基であることがさらに好ましい。

[0010]

通常、XおよびYはそれぞれ、A r 1 で示される芳香環を構成する炭素原子のうちの互いに隣接する炭素原子に結合し、A r 2 で示される芳香環を構成する炭素原子のうちの互いに隣接する炭素原子に結合している。

[0011]

 Ar^{1} 、 Ar^{2} で示される芳香環は、置換基で置換されていてもよい。かかる置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、スルホニル基またはカルボキシル基などが挙げられる。

[0012]

アルキル基としては通常、炭素数 $1 \sim 25$ のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-

n-ヘキシル基、1-メチルヘキシル基、n-ヘプチル基、1-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、n-オクチル基、t-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルペンル基、1,1,3,3-テトラメチルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、1-メチルウンデシル基、ドデシル基、1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基などが挙げられる。好ましくは炭素数1~6のアルキル基である。かかるアルキル基はその水素原子が他の原子や置換基で置換されていてもよい。

[0013]

シクロアルキル基としては通常、炭素数 5~8のシクロアルキル基が挙げられ、具体的には、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペキシル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、トリメチルシクロヘキシル基、 t ーブチルシクロヘキシル基、シクロペプチル基、シクロオクチル基などが挙げられる。かかるシクロアルキル基はその水素原子が他の原子や置換基で置換されていてもよい。

[0014]

アリール基としては通常、炭素数 6~20のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、oートリル基、pートリル基、2,3ーキシリル基、2,4ーキシリル基、2,5ーキシリル基、メシチル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられる。かかるアリール基はその水素原子が他の原子や置換基で置換されていてもよい。

[0015]

アルアルキル基としては通常、炭素数 7~20のアルアルキル基が挙げられ、 具体的には、ベンジル基、フェニルメチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。かかるアルアルキル基はその水素原子が他の原子や置換 基で置換されていてもよい。

アルコキシル基としては通常、炭素数 1 ~ 1 8 のアルコキシル基が挙げられ、 具体的にはメトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n ーブトキシ基、イソブトキシ基、secーブトキシ基、ペンチルオキシ基、オクタデシルオキシ基などが挙げられる。かかるアルコキシル基はその水素原子が他の原子や置換基で置換されていてもよい。

アシルオキシ基としては通常、炭素数 2~18のアシルオキシ基が挙げられ、 具体的にはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチ リルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリニルオキシ基、ステアリルオキシ 基などが挙げられる。かかるアシルオキシ基はその水素原子が他の原子や置換基 で置換されていてもよい。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。

[0017]

 $A r^{1}$ および $A r^{2}$ がベンゼン環である場合に、化合物(I)は一般式(I-1

$$(R)_m \xrightarrow{i_1} X \xrightarrow{i_1} (R)_n \quad (I-1)$$

(式中、m、nはそれぞれ独立に0~4の整数を示す。Rはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、スルホニル基またはカルボキシル基を示す。mとnとの和が2以上である場合にRは互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。)

で示される化合物である。

[0018]

かかる化合物(I)としては、例えばキサンテン、 2, 7-iiiメチルキサンテン、 3, 6-iiiメチルキサンテン、 4, 5-iiiメチルキサンテン、 1, 8-iiiメチルー4, 5-iiiイソプロピルキサンテン、 9-iiフェニルキサンテン、 2-iiンジルキサンテン、 9-iiフェニルキサンテン、 2, 7-iiメチルー9-iiフェニルキサンテン、 9-iiフェニルキサンテン、 9-iiフェニルギサンテン、 9-iiフェニルギサンテン

[0019]

キサントン、1-ヒドロキシキサントン、2-ヒドロキシキサントン、3-ヒドロキシキサントン、4-ヒドロキシキサントン、1, 3-ジヒドロキシキサントン、1, 3-ジヒドロキシ-7-メトキシキサントン、1, 6, 8-トリヒドロキシ-3-メチルキサントン、1, 3, 6, 7-テトラヒドロキシキサントン、2-クロルキサントン、1, 2-ベンズキサントン、2, 3-ベンズキサントン、1, 8-ジイソプロペニルキサントン

[0020]

2, 6 - ジメチルアントラキノン、1, 3 - ジエチルアントラキノン、1, 2, 4-トリメチルアントラキノン、1,3,6-トリメチルアントラキノン、1, 4,6-トリメチルアントラキノン、1,3,5,7-テトラメチルアントラキ ノン、1,3,6,8-テトラメチルアントラキノン、アントラキノン-1-ス ルホン酸、アントラキノンー2ースルホン酸、アントラキノンー1ースルホン酸 ナトリウム、アントラキノンー2ースルホン酸ナトリウム、アントラキノンー1 , 5 - ジスルホン酸、アントラキノン-1, 8 - ジスルホン酸、アントラキノン -2,6-ジスルホン酸、アントラキノン-2,7-ジスルホン酸、アントラキ ノンー1,6-ジスルホン酸、アントラキノンー1,7-ジスルホン酸、2-メ チルアントラキノンー1ースルホン酸、2ーエチルアントラキノンー1ースルホ ン酸、2,6-ジメチル-1-スルホン酸、1,2-ジヒドロキシアントラキノ ン、1,3-ジヒドロキシアントラキノン、1,4-ジヒドロキシアントラキノ ン、1,5-ジヒドロキシアントラキノン、1,6-ジヒドロキシアントラキノ ン、1,7-ジヒドロキシアントラキノン、1,8-ジヒドロキシアントラキノ ン、2,3-ジヒドロキシアントラキノン、2,6-ジヒドロキシアントラキノ ン、2,7-ジヒドロキシアントラキノン、1,2,3-トリヒドロキシアント ラキノン、1,2,4-トリヒドロキシアントラキノン、1,2,5-トリヒド ロキシアントラキノン、1,2,6-トリヒドロキシアントラキノン、1,2, **7-トリヒドロキシアントラキノン、1,2,8-トリヒドロキシアントラキノ** ン、1,4,6-トリヒドロキシアントラキノン、1,2,3,4-テトラヒド ロキシアントラキノン、1,2,4,6-テトラヒドロキシアントラキノン、1 , 2, 5, 6 -テトラヒドロキシアントラキノン、 1, 2, 5, 8 -テトラヒド ロキシアントラキノン、1,2,6,7-テトラヒドロキシアントラキノン、1 , 2, 7, 8 -テトラヒドロキシアントラキノン、 1, 3, 5, 7 -テトラヒド ロキシアントラキノン、1,4,5,8ーテトラヒドロキシアントラキノン、1 **, 2, 3, 5, 7 - ペンタヒドロキシアントラキノン、 1, 2, 4, 5, 8 - ペ** ンタヒドロキシアントラキノン、1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロキシア ントラキノン、1, 2, 4, 5, 6, 8-ヘキサヒドロキシアントラキノン、1 ,2,4,5,7,8-ヘキサヒドロキシアントラキノン、1-メトキシアント

ラキノン、2-メトキシアントラキノン、1,3-ジメトキシアントラキノン、 1, 4-ジメトキシアントラキノン、1-エトキシアントラキノン、1, 2-ジ ヒドロキシアントラキノンー3ースルホン酸、1,2,4ートリヒドロキシアン トラキノンー3ースルホン酸、2,6ージヒドロキシアントラキノンー3,7ー ジスルホン酸、2,7-ジヒドロキシアントラキノン-3,6-ジスルホン酸、 1,5-ジヒドロキシアントラキノン-2,6-ジスルホン酸、1,8-ジヒド ロキシアントラキノンー2, 7-ジスルホン酸、1,2-ジヒドロキシアントラ キノンー3,8ージスルホン酸、1ークロロアントラキノン、2ークロロアント ラキノン、1,2-ジクロロアントラキノン、1,3-ジクロロアントラキノン 、1,4-ジクロロアントラキノン、1,5-ジクロロアントラキノン、1,6 ージクロロアントラキノン、1,7-ジクロロアントラキノン、1,8-ジクロ ロアントラキノン、2,3ージクロロアントラキノン、2,6ージクロロアント ラキノン、2, 7-ジクロロアントラキノン、1, 2, 4-トリクロロアントラ キノン、1, 4, 5ートリクロロアントラキノン、1, 4, 6ートリクロロアン トラキノン、1, 2, 3, 4 - テトラクロロアントラキノン、1, 4, 5, 8 -テトラクロロアントラキノン、1-ブロモアントラキノン、2-ブロモアントラ キノン、1,2-ジブロモアントラキノン、1,3-ジブロモアントラキノン、 1,4-ジブロモアントラキノン、1,5-ジブロモアントラキノン、1,6-ジブロモアントラキノン、1,7-ジブロモアントラキノン、1,8-ジブロモ アントラキノン、2,3-ジブロモアントラキノン、2,6-ジブロモアントラ キノン、2,7-ジブロモアントラキノン、1-クロロー4-メチルアントラキ ノン、1-クロロ-2-メトキシアントラキノン、1-メトキシ-4-メチルア ントラキノン、1-クロロー4-ヒドロキシアントラキノン、1-ヒドロキシー 2, 4 - ジブロモアントラキノン、1, 3, 5, 7 - テトラヒドロキシー2, 6 ージブロモアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン

[0021]

アントロン、1-メチルアントロン、2-メチルアントロン、3-メチルアントロン、10-メチルアントロン、10-エチルアントロン、1, 3-ジメチルアントロン、2, 3-ジメチルアントロン、2, 4

-ジメチルアントロン、2, 6-ジメチルアントロン、2-フェニルアントロン、10-フェニルアントロン、10-ベンジルアントロン、2-クロロアントロン、10-グロロアントロン、4, 10-ジクロロアントロン、4, 10-ジクロロアントロン、110-ブロモアントロン、11-メトキシアントロン、11-アセトキシアントロン、10-ブロモアントロン、11-ヒドロキシアントロン、2-ヒドロキシアントロン、10-ガルボキシアントロン、11-クロロ-10-フェニルアントロン、11, 10-ジクロロ-10-フェニルアントロン、110, 10-ビアントロニル、11-クロロアントロン、12-ベンズアントロン、12-ベンズアントロン、13-ベンズアントロン

[0022]

9,10-ジヒドロアントラセン、9,10-ジヒドロアントラセンスルホン酸 ナトリウム、9,10-ジヒドロアントロリルメチル トリエチルアンモニウム クロライド、9,10-ジヒドロ-1-メチルアントラセン、9,10-ジヒド ロー2ーメチルアントラセン、9,10ージヒドロー2ーエチルアントラセン、 2 - (1, 1 - i) + i- ジヒドロ-2-フェニルアントラセン、9,10-ジヒドロ-1-(フェニル メチル)-アントラセン、9,10-ジヒドロ-2-(フェニルメチル)-アン トラセン、9,10-ジヒドロ-1-(クロロメチル)-アントラセン、9,1 0-ジヒドロ-1-アントラセンメタノール、1-シクロヘキシル-9,10-ジヒドロアントラセン、2-シクロヘキシル-9,10-ジヒドロアントラセン 、9,10-ジヒドロー2-メトキシアントラセン、9,10-ジヒドロー1-アントラセンカルボン酸、9,10-ジヒドロ-2-アントラセンカルボン酸、 1-フロオロー9, 10-ジヒドロアントラセン、2-フロオロー9, 10-ジ ヒドロアントラセン、1-クロロ-9,10-ジヒドロアントラセン、2-クロ ロー9,10-ジヒドロアントラセン、9,10-ジヒドロー1,4-ジメチル アントラセン、9,10-ジヒドロ-2,6-ジメチルアントラセン、9,10 ージヒドロー2, 7ージメチルアントラセン、2, 6ービス(1, 1ージメチル エチル) -9, 10-ジヒドロアントラセン、2, 7-ビス(1, 1-ジメチル

エチル) -9,10-ジヒドロアントラセン、9,10-ジヒドロ-1,4-ジ メトキシアントラセン、9,10-ジヒドロ-1,5-ジメトキシアントラセン 、9,10-ジヒドロ-2,6-ジメトキシアントラセン、9,10-ジヒドロ -2, 7-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジヒドロ-1, 8-ジメトキシ アントラセン、1, 5-ジェトキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン、1, 8ージエトキシー9,10ージヒドロアントラセン、1ーエトキシー9,10ージ ヒドロー8ーメトキシアントラセン、9,10-ジヒドロー8ーメトキシー1-アントラセノール、8-クロロ-9,10-ジヒドロ-1-アントラセンカルボ ン酸、9,10-ジヒドロ-1,8-ジメトキシアントラセンジカルボン酸、9 , 10-ジヒドロー1, 4-アントラセンジオール、9, 10-ジヒドロー1, 8-アントラセンジオール、9,10-ジヒドロ-2,6-アントラセンジカル ボン酸、5-クロロー9、10-ジヒドロアントラセン、2、6-ジクロロー9 ,10-ジヒドロアントラセン、2,3-ジクロロ-9,10-ジヒドロアント ラセン、9, 10-ジヒドロ-2, 3, 6, 7-テトラメチルアントラセン、9 , 10-ジヒドロ-2, 3, 7, 8-アントラセンテトロール四酢酸、9, 10 ージヒドロー1, 2, 5, 6, ーアントラセンテトロール、9, 10ージヒドロ -2,3,6,7ーテトラメトキシアントラセン、2,3,6,,7ーテトラエ トキシー9, 10-ジヒドロアントラセン、1, 2, 3, 4-テトラクロロー9 , 10-ジヒドロアントラセン、1, 4, 5, 6-テトラフルオロー9, 10-ジヒドロアントラセン、9,10-ジヒド-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタメチルー2, 7ーアントラセン、9, 10ージヒドロー2, 9'ービアン トラセン、9,10-ジヒドロ-2,7-アントラセンジカルボン酸ジメチルエ ステル、

[0023]

10, 11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、1, 9-ジブロモ-3, 7-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-10, 11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、3, 3'-(10, 11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン-3, 7-ジイル)ビス-2-プロペニルクロライド、3, 7-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-10, 11-ジヒ

ドロ-1, 9-ジメチル-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテン、2, 8-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-10, 11-ジヒドロ-4, 6-ビス[(2 , 4, 6-トリメチルフェニル) メチル] - 5H-ジベンゾ [a, d] シクロ ヘプテン、3, 7ービス(1, 1ージメチルエチル)-10, 11ージヒドロー 1, 9-ジメチル-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、3, 7-ビス (クロロメチル) 10, 11-ジヒドロー5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテ ン、3, 7ービス(1, 1ージメチルエチル) - 10, 11ージヒドロー-5H - ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、4, 6 - ビス(1 クロロメチル)- 2, 8 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 1 0, 1 1 - ジヒドロ - 5 H - ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、10,11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテンー3-オール、3-クロロー10,11-ジヒドロー5H-ジベ ンゾ [a, d] シクロヘプテン、4, 6ービス(クロロメチル)-10, 11-ジヒドロー2,8ージメトキシー1,3,7,9ーテトラメチルー5Hージベン ゾ[a, d] シクロヘプテン、10, 11-ジヒドロ-1-メチル-5H-ジベ ンゾ [a, d] シクロヘプテン、3, 7ービス(1, 1ージメチルエチル)-1 0, 11-ジヒドロ-1, 9ジメトキシ-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプ テン、3,7-ビス(1,1-ジメチルエチル)-10,11-ジヒドロ-1, 9 - ビス(フェニルメチル) - 5 H - ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、10 , 11-ジヒドロー1,9-ジメチル-5H-ジベンゾ[a, d] シクロヘプテ ン、10,11-ジヒドロー3-メチル-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプ テン、1-(クロロメチル)-3,7-ビス(1,1-ジメチルエチル)-10 , 1 1 -ジヒドロ- 5 H -ジベンゾ [a , d] シクロヘプテン、 2 , 8 -ビス(1, 1-ジメチルエチル9-10, 11-ジヒドロ-4-メチル-5H-ジベン ゾ [a , d] シクロヘプテン、10,11-ジヒドロー4-メチルー5H-ジベ ンゾ [a , d] シクロヘプテン、10,11-ジヒドロ-3-(トリフルオロメ チル) - 5 H - ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、10, 11 - ジヒドロ-5 H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン-2-酢酸、4-(クロロメチル)-1 0, 11-3H-ジベンゾ[a, d] シクロヘプテン、1, 9-ビス(クロロメチル)-10

, 11-ジヒドロー3, 7-ジメトキシー2, 4, 6, 8-テトラメチルー5H -ジベンゾ[a, d]シクロヘプテン、10,11-ジヒドロ-1-(フェニル メチル) - 5 H - ジベンゾ [a , d] シクロヘプテン、 1 O , 1 1 - ジヒドロー 1, 9-ビス(フェニルメチル)-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテン、 10, 11-ジヒドロ-3, 7-ジメチル-5H-ジベンゾ [a, d] シクロへ プテン、1,9-ビス(クロロメチル)-3,7-ビス(1,1-ジメチルエチ ル) -10, 11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、2,8ービス(1, 1ージメチルエチル)ー10, 11ージヒドロー4, 6ージメチ ルー5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、10, 11-ジヒドロー2-メ チルー5 H - ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、10, 11 - ジヒドロー2,3 - ジメトキシ - 5 H - ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン、 2, 8 - ビス (1), 1-ジメチルエチル)-10,11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ[a,d]シ クロヘプテン、10,11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテ ンー2ーオール、6ー(クロロメチル)ー10,11ージヒドロー2,8ージメ トキシー1, 3, 7, 9ーテトラメチルー5Hージベンゾ [a, d] シクロヘプ テン、10,11-ジヒドロ-2,3,7,8-テトラメトキシ-5H-ジベン ゾ[a, d]シクロヘプテン、3,7-ビス(1,1-ジメチルエチル)-10 ,11-ジヒドロ-1-(フェニルメチル)-5H-ジベンゾ [a, d] シクロ ヘプテン、2, 8 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 4, 6 - ビス[(2, 5 ージメチルフェニル)メチル]-10,11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ[a, d] シクロヘプテン、3, 7ービス(1, 1ージメチルエチル)-10, 11-ジヒドロー1ーメチルー5Hージベンゾ [a, d] シクロヘプテン、3ー(クロ ロメチル) - 10, 11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン 、10,11-ジヒドロー4,6-ジメチル-5H-ジベンゾ [a, d] シクロ ヘプテン、4-(クロロメチル)-2, 8-ビス(1,1-ジメチルエチル)-10,11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテンなどが挙げら れる。

[0024]

かかる本発明のブタジエン系重合体組成物におけるブタジエン系重合体100

重量部あたりの化合物(I)の含有量は通常0.01重量部程度以上、好ましくは0.05重量部程度以上である。含有量が0.01重量部未満であると熱劣化を十分に防止できない傾向にある。また、含有量の上限は特に限定されないが、経済性の点で通常は10重量部程度以下、好ましくは5重量部程度以下である。

[0025]

本発明のブタジエン系重合体組成物は、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤を含有していてもよい。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば 2 、6 ージー t ーブチルー 4 ーメチルフェノール、 2 、4 、6 ートリー t ーブチルフェノール、 2 、6 ージー t ーブチルフェノール、 2 、6 ージー t ーブチルー t ーグメチルフェノール、 t の t ージメチルフェノール、 t の

[0026]

2, 4 - ジオクチルチオメチルー6 - t - ブチルフェノール、2, 4 - ジオクチルチオメチルー6 - メチルフェノール、2, 4 - ジオクチルチオメチルー6 - エチルフェノール、2, 6 - ジドデシルチオメチルー4 - ノニルフェノールおよびそれらの混合物などのアルキルチオメチルフェノール、

2, $6-\tilde{y}-t-\tilde{y}+\tilde{y}-4-\tilde{y}+\tilde{y}-\tilde{y}-1$, 2, $5-\tilde{y}-t-\tilde{y}+\tilde{y}-1$ ドロキノン、2, $5-\tilde{y}-t-\tilde{y}+\tilde{y}-1$, 2, $6-\tilde{y}-t-\tilde{y}+\tilde{y}-1$ オクタデシルオキシフェノール、2, $6-\tilde{y}-t-\tilde{y}+\tilde{y}-1$, 2, $5-\tilde{y}-t-\tilde{y}+\tilde{y}-1$ ヒドロキシフェニル ステアレート、ビス(3,5-ジーtーブチルー4ーヒドロキシフェニル) アジペートおよびそれらの混合物などのヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、

[0027]

 α ートコフェロール、 β ートコフェロール、 γ ートコフェロール、 δ ートコフェロールおよびそれらの混合物などのトコフェロール、

[0028]

[0029]

2, 6-ビス(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3ートリス(5ーt-ブチルー4ーヒドロキシー2 ーメチルフェニル) ブタン、1, 1ービス(5-t-ブチルー4-ヒドロキシー 2-メチルフェニル) -3-n-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコー ル ビス[3,3-ビス-3'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチ レート]、ビス(3-t-ブチルー4-ヒドロキシー5-メチルフェニル)ジシ クロペンタジエン、ビス「2-(3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル) -6-t-ブチル-4-メチルフェニル] テレフタレート、1 ,1-ビス(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビ ス(3,5-ジーtーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2,2ービ ス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシ ルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5ーテトラ(5ーtーブチルー4ーヒドロキ シー2ーメチルフェニル)ペンタン、2-t-ブチルー6-(3'-t-ブチル -5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニル アクリレ ート、2,4-ジーt-ペンチルー6-[1-(2-ヒドロキシー3,5-ジー t-ペンチルフェニル) エチル] フェニル アクリレートおよびそれらの混合物 などのアルキリデンビスフェノールおよびその誘導体、

[0030]

3, 5, 3, 5, -テトラーt-ブチルー4, 4, -ジヒドロキシジベンジル エーテル、オクタデシルー4-ヒドロキシー3, 5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4-t-ブチルー3-ヒドロキシー2, 6-ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチルー3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシベンジルルメルカプトアセテートおよびそれらの混合物などの0-ベンジル誘導体、0-ベンジル誘導体および0-ベンジル誘導体、

[0031]

ジオクタデシルー2, 2-ビス(3, 5-ジ-t-ブチルー2-ヒドロキシベンジル) マロネート、ジオクタデシルー2-(3-t-ブチルー4-ヒドロキシー

1 6

5-メチルベンジル)マロネート、ジドデシルメルカプトエチルー 2 , 2-ビス (3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)マロネート、ビス [4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル]-2 , 2-ビス (3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)マロネートおよびそれらの混合物などのヒドロキシベンジル化マロネート誘導体、

[0032]

1, 3, 5-トリメチルー2, 4, 6-トリス(3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)ー2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゼン、2, 4, 6-トリス(3, 5-t-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)フェノールおよびそれらの混合物などの芳香族ヒドロキシベンジル誘導体、

[0033]

[0034]

ジメチルー3, 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチルー3, 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシベンジルホスホネート、ジオ

クタデシルー3, 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシルー5ーtーブチルー4ーヒドロキシー3ーメチルベンジルホスホネート、3, 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩およびそれらの混合物などのベンジルホスホネート誘導体、

[0035]

4-ヒドロキシラウリル酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン酸アニリド、オクチル-N-(3,5-ジーt-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバネートおよびそれらの混合物などのアシルアミノフェノール誘導体、

[0036]

 β - (3, 5 - \odot - t - \odot + τ + τ

[0037]

 β - (5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、<math>N,N

ペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 ーヒドロキシメチルー1ーホスファー2, 6, 7ートリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

[0038]

[0039]

3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシフェニル酢酸と

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3 ープロパンジオール、1, 4 ーブタンジオール、1, 6 ーヘキサンジオール、1, 9 ーノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N ービス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3 ーチアウンデカノール、3 ーチアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4 ーヒドロキシメチルー1 ーホスファー2, 6, 7 ートリオキサビシクロ [2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

[0040]

 $N, N' - ビス [3-(3',5'-ジ-t-ブチルー4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、<math>N, N' - ビス [3-(3',5'-ジ-t- ブチルー4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヘキサメチレンジアミン、<math>N, N' - ビス [3-(3',5'-i)-t- ブチルー4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] トリメチレンジアミンおよびそれらの混合物などの<math>\beta-(3,5-i)-t-$ ブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミドなどが挙げられる。かかるフェノール系酸化防止剤それぞれ単独または2種以上を混合して用いられる。

[0041]

リン系酸化防止剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリス(ノニ ルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジーt - ブチルフェニル) ホスフ ァイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステア リル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ジイソデシル ペンタエリスリ トール ジホスファイト、ビス(2,4-ジーt-ブチルフェニル)ペンタエリ スリトール ジホスファイト、ビス(2,4-ジーtーブチルー6ーメチルフェ ニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,6-ジーt-ブチル -4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2, 4 **,6-トリーt-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、ト** リステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2,4-ジーt-ブ チルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイト、2,2'-メチレン ビス(4,6-ジーtーブチルフェニル)2-エチルヘキシル ホスファイト、 2, 2'-エチリデンビス(4,6-ジーt-ブチルフェニル) フルオロ ホ スファイト、ビス(2, 4 - ジーt - ブチルー6 - メチルフェニル) エチル ホスファイト、ビス(2,4-ジーt-ブチル-6-メチルフェニル) メチル ホスファイト、2-(2,4,6-トリーt-ブチルフェニル)-5-エチル -5-ブチル-1, 3, 2-オキサホスホリナン、2, 2', 2'' -ニトリロ [トリエチルートリス (3, 3', 5, 5'ーテトラーtーブチルー1, 1'ー ビフェニルー2, 2'ージイル) ホスファイトおよびそれらの混合物などが挙 げられる。かかるリン系酸化防止剤はそれぞれ単独または2種以上を混合して用

いられる。

[0042]

イオウ系酸化防止剤としては、例えばジラウリル 3,3'ーチオジプロピオネート、トリデシル 3,3'ーチオジプロピオネート、ジミリスチル 3,3'ーチオジプロピオネート、 'ーチオジプロピオネート、ジステアリル 3,3'ーチオジプロピオネート、 ラウリル ステアリル 3,3'ーチオジプロピオネート、ネオペンタンテトラ イルテトラキス (3ーラウリルチオプロピオネート)などが挙げられる。

[0043]

かかる酸化防止剤を含有する場合、ブタジエン重合体100重量部あたりの酸化防止剤の含有量は通常0.001重量部以上であり、経済性の点で通常は10 重量部以下である。

[0044]

本発明のブタジエン系重合体組成物は紫外線吸収剤、光安定剤、ヒドロキシアミン、金族不活性剤、滑剤、金属石鹸、造核剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、充填剤などを含有していてもよい。

[0045]

紫外線吸収剤としては、例えばフェニル サリシレート、4ーtーブチルフェニル サリシレート、2,4ージーtーブチルフェニル 3',5'ージーtーブチルー4'ーヒドロキシベンゾエート、4ーtーオクチルフェニル サリシレート、ビス(4ーtーブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、ヘシサデシル 3',5'ージーtーブチルー4'ーヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3',5'ージーtーブチルー4'ーヒドロキシベンゾエート、2ーメチルー4,6ージーtーブチルフェニル 3',5'ージーtーブチルー4'ーヒドロキシベンゾエートおよびそれらの混合物などのサリシレート誘導体、

[0046]

2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシー4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシー4 - オクトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシー4 - メトキシベンゾフェノン、ビス(5 - ベンゾイルー4 - ヒドロキシー

2-メトキシフェニル) メタン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンおよびそれらの混合物などの2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体、

[0047]

2-(2-ヒドロキシー5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3' , 5' ージーtーブチルー2' ーヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (5'-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾ トリアゾール、2-(3'-s-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチル フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー4'-オクチルオキ シフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジーt-アミルー2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5 'ービス(α, αージメチルベンジル)フェニル] ー2Hーベンゾトリアゾール 、2-[(3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5'-(2-オク チルオキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2 - [3'-t-ブチル-5'- [2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニル エチル] -2' -ヒドロキシフェニル] -5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'~t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチ ル)フェニル] -5-クロロベンゾトリアゾール、2-「3'ーtーブチルー2 ' ーヒドロキシー5'ー(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル] ベンゾト リアゾール、2-「3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-オクチル オキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブ チルー2'ーヒドロキシー5'ー[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニ ルエチル]フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシー3-(3, 4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル]ベンゾ トリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5 ークロロベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5' ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾールおよび2-[3'-t-ブチルー2'-ヒドロキシー5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]ベ

ンゾトリアゾールの混合物、2,2'ーメチレンビス[6-(2H-ベンゾトリ アゾールー2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノー ル、2, 2'ーメチレンビス「4ーt-ブチルー6ー(2H-ベンゾトリアゾー [3'-t-ブチルー2'-ヒドロキシー5'-(2-メトキシカルボニルエチ ル)フェニル]ベンゾトリアゾールとの縮合物、ポリ(3~11) (エチレング リコール)とメチル 3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5 - t - ブチル-4 - ヒドロキシフェニル] プロピオネートとの縮合物、2-エチ ルヘキシル 3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾ ールー2ーイル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート、オクチル 3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート、メチル 3- [3-t-ブチルー 5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフ ェニル] プロピオネート、3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベ ンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオン酸および それらの混合物などの2-(2.-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールな どが挙げられる。かかる紫外線吸収剤はそれぞれ単独または2種以上を混合して 用いられる。

[0048]

光安定剤としては、例えばビス(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) セバケート、ビス((2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) スクシネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペリジル) セバケート、ビス(Nーオクトキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) セバケート、ビス(Nーベンジルオキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) セバケート、ビス(Nーシクロヘキシルオキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペリジル) 2ー(3, 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ー2ーブチルマロネート、ビス(1ーアクロイルー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) 2, 2ービス(3, 5ージーt

ーブチルー4ーヒドロキシベンジル) -2ーブチルマロネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペリジルデカンジオエート、2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル メタクリレート、4ー [3-(3,5-i)-t-i] [2-(3,5-i)-t-i] [2-(3-(3,5-i)-t-i] [2-(3-(3,5

[0049]

1, 2, 3, 4 ーブタンテトラボン酸と2, 2, 6, 6 ーテトラメチルー4ーピペリジノールおよび1ートリデカノールとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4 ーブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6 ーペンタメチルー4ーピペリジノールおよび3、9ービス(2ーヒドロキシー1, 1ージメチルエチル)ー2, 4, 8, 10ーテトラオキサスピロ[5・5] ウンデカンとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジノールおよび3, 9ービス(2ーヒドロキシー1, 1ージメチルエチル)ー2, 4, 8, 10ーテトラオキサスピロ[5・5] ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチルサクシネートと1ー(2ーヒドロキシエチル)ー4ーヒドロキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ[(6ーモルホリノー1, 3, 5ートリアジンー2, 4ージイル)((2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)イミノ)へキサメチレン((2, 2, 6, 6ーテトラメチルブチル)イミノー1, 3, 5ートリアジンー2, 4ージイル((2, 2, 6, 6ーテトラメチルブチル)イミノー1, 3, 5ートリアジンー2, 4ージイル((2, 2, 6, 6ーテトラメチルブチル)イミノー1, 3, 5ートリアジンー2, 4ージイル((2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)イミノ)へキサメチレン((2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)イミノ)へキサメチレン((

2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)イミノ)]、N, N'ービス (2, 2, 6, 6-F)ラメチルー4ーピペリジル)へキサメチレンジアミンと 1, $2-\tilde{y}$ プロモエタンとの重縮合物、N, N', 4, 7-Fトラキス $[4, 6-\tilde{y}]$ 0 $[4, 6-\tilde{y}]$ 0 $[4, 6-\tilde{y}]$ 0 $[4, 6-\tilde{y}]$ 1 $[4, 6-\tilde{y}]$ 2 $[4, 6-\tilde{y}]$ 3, $[4, 6-\tilde{y}]$ 4, $[4, 6-\tilde{y}]$ 6 $[4, 6-\tilde{y}]$ 7 $[4, 6-\tilde{y}]$ 8 $[4, 6-\tilde{y}]$ 9 $[4, 6-\tilde{y}]$ 9 [4,

[0050]

エチル $\alpha-$ シアノー β , $\beta-$ ジフェニルアクリレート、イソオクチル $\alpha-$ シアノー β , $\beta-$ ジフェニルアクリレート、メチル $\alpha-$ カルボメトキシシンナメート、メチル $\alpha-$ シアノー $\beta-$ メチルーp-メトキシシンナメート、ブチル $\alpha-$ シアノー $\beta-$ メチルーp-メトキシシンナメート、メチル $\alpha-$ カルボメトキシーp-メトキシシンナメートおよびN-($\beta-$ カルボメトキシー $\beta-$ シアノビニル) -2-メチルインドリンおよびそれらの混合物などのアクリレート系光安定剤、

[0051]

2, 2'ーチオビスー [4-(1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチル) フェノール] のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、ケトキシムのニッケル錯体およびそれらの混合物などのニッケル系光安定剤、

[0052]

4, 4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジエトキシオキサニリド

、2,2'-ジオクチルオキシー5,5'-ジーt-ブチルアニリド、2,2'-ジドデシルオキシー5,5'-ジーt-ブチルアニリド、2ーエトキシー2'-エチルオキサニリド、N,N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2-エトキシー5ーt-ブチルー2'-エトキシアニリド、2-エトキシー5,4'-ジーt-ブチルー2'-エチルオキサニリドおよびそれらの混合物などのオキサミド系光安定剤、

[0053]

2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシー4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシー4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2, 4-ジメチルフェニルー4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル]-1, 3, 5-トリアジン、2-[2, 4-ジヒドロキシフェニルー4, 6-ビス(2-ヒドロキシー4-プロピルオキシフェニル)-6-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシー4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシー4-ドデシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシー4-ドデシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシー4-(2-ヒドロキシー3-ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンおよびそれらの混合物などの2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン系光安定剤などが挙げられる。

[0054]

[0055]

金属不活性化剤としては、例えばN, N'ージフェニルオキサミド、NーサリチラルーN'ーサリチロイルヒドラジン、N, N'ービス(サリチロイル)ヒドラジン、N, N'ービス(3, 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3ーサリチロイルアミノー1, 2, 4ートリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N, N'ービス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N, N'ービス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N, N'ービス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジドおよびそれらの混合物などが挙げられる。

[0056]

滑剤としては、例えばパラフィン、ワックスなどの脂肪族炭化水素、炭素数 8 ~ 2 2 の高級脂肪族酸、炭素数 8 ~ 2 2 の高級脂肪族酸のアルミニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩などの金属塩、炭素数 8 ~ 2 2 の脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数 4 ~ 2 2 の高級脂肪酸と炭素数 4 ~ 1 8 の脂肪族 1 価アルコールとのエステル、炭素数 8 ~ 2 2 の高級脂肪族アマイド、シリコーン油、ロジン誘導体などが挙げられる。

[0057]

かかる本発明のブタジエン系重合体組成物は、例えばブタジエン系重合体と化合物(I)とを溶融混練する方法により製造することができ、具体的には溶融混練されている状態のブタジエン系重合体に化合物(I)を加え、さらに溶融混練すればよい。また、ブタジエン系重合体を製造する重合工程における重合反応途中または重合反応終了直後の重合反応混合物に化合物(I)を加えてもよい。

化合物(I)は、固体状態のまま加えられてもよいし、加熱溶融させて溶融状態で加えられてもよいし、溶剤に溶解された溶液の状態で加えられてもよい。

[0058]

酸化防止剤や添加剤を含有させる場合には、これらと同時的に化合物(I)を加えてもよい。同時的に加える場合には、加熱溶融された酸化防止剤や添加剤に化合物(I)を溶解させて加えてもよいし、酸化防止剤や添加剤が液状である場

合にはこれに化合物(I)を分散または溶解させてもよい。

[0059]

かかるブタジエン系重合体組成物において、化合物(I)はブタジエン重合体の熱劣化を防止し、該重合体を安定化させているので、ブタジエン系重合体に化合物(I)を含有させる方法はブタジエン系重合体の安定化方法として有用である。かかる安定化方法において、化合物(I)の使用量はブタジエン重合体組成物におけると同様に通常 0. 01重量部程度以上、好ましくは 0. 05重量部程度以上であり、通常 10重量部程度以下、好ましくは 5重量部程度以下である。

[0060]

また化合物(I)はブタジエン系重合体の熱劣化を防止するブタジエン系重合体用の安定化剤として有用である。かかる安定剤は化合物(I)からなるものとなるが、前記したと同様の酸化防止剤や添加剤を含有していてもよい。

[0061]

本発明のブタジエン系重合体組成物は、ブタジエン系重合体の熱劣化が防止されているので、各種成形品、例えばホース、履物、玩具、フィルム、各種容器などの射出成形品、押出成形品、ブロー成形品などに成形する際の架橋物の発生が少なく、より外観に優れた成形品とすることができる。

[0062]

【発明の効果】

本発明のブタジエン系重合体組成物によれば、空気が遮断された環境におけるブタジエン系重合体の架橋を防止できる。

[0063]

【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に 限定されるものではない。

[0064]

実施例1~6

スチレンーブタジエンブロック共重合体樹脂〔メルトフローレート(MFR)は13.3g/10分〕100重量部に化合物(I)として9,10-ジヒドロ

アントラセン(化1、実施例1)、10,11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ[a,d]シクロヘプテン(化2、実施例2)、キサンテン(化3、実施例3)、9ーキサンテノン(化4、実施例4)、アントラキノン(化5、実施例5)またはアントロン(化6、実施例6)を0.1重量部加え、30mmφの一軸押出機を用いて200℃で溶融混練して、ブタジエン系重合体組成物のペレットを得、このペレットのMFRを測定した。評価結果を表1に示す。

なお、MFRは、メルトインデクサー〔テクノセブン社製、「L246-2531」〕を用いて245℃で、荷重2160g、滞留時間15分におけるMFRを測定した。滞留時間15分におけるMFRが小さいほど、熱劣化が少なく架橋物が少ないことを示す。

[0065]

比較例1

実施例1~6で用いたと同様のスチレン-ブタジエンブロック共重合体樹脂をペレットとし、実施例1~6と同様にして滞留時間15分におけるMFRを測定した。評価結果を表1に示す。

[0066]

【表1】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
化合物(I)	1	2	3	4	5	6	1
———— 使用量							
化 1	0.1	_	_	_	_	_	_
化 2	. —	0.1	_	_	_	_	_
化3	_	. —	0.1	_	_	_	
化4	_	_	_	0.1	_	_	_
化 5	- .	_	- .	-	0.1	<u> </u>	_
化 6	_	_	-	- .	_	0.1	-
MFR							
(g/10分)	3 9	3 4	3 9	3 5	3 4	3 8	4

[0067]

実施例7~9

アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体樹脂 [MFRは13.3g/10分] 100重量部に化合物 (I) として

9,10-ジヒドロアントラセン(化1、実施例7)、キサンテン(化3、実施例8)またはアントロン(化6、実施例9)を0.1重量部加え、30mmφの一軸押出機を用いて240℃で溶融混練して、ブタジエン系重合体組成物のペレットを得た。このペレットを熱風乾燥した後、5.50z射出成形機を用いて245℃に加熱し、直ちに成形して耐衝撃試験用のアイゾット試験バー(厚みは4mm)を得、JIS K 7110に準拠してアイゾット衝撃試験値(Izod)を測定し、これを滞留前のIzod(単位はkg・cm・cm)とした。同時に射出成形機内で245℃で溶融混練しながら15分後に成形して同様のアイゾ

ット試験バーを得、同様にアイゾット衝撃試験値を測定し、これを滞留後のIzod (単位はkg・cm・cm)とした。滞留前のIzodと滞留後のIzod との差が小さいほど、熱劣化が少なく架橋物の発生が少ないことを示す。

[0068]

比較例2

実施例7~9で用いたアクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体樹脂をそのままペレットとし、実施例7~9t同様にして滞留前のIzodと滞留後のIzodとを測定した。評価結果を表1に示す。

[0069]

【表2】

化合物(I)	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 2
使用量				
化 1	0.1	. -	· —	_
化3	- ·	0.1	_	_
化6	-	<u>-</u>	0.1	_
Ιzοd				
滯留前	24.6	24.8	25.1	22.7
滞留後	18.1	18.5	20.1	15.6

Izodの単位は、(kg·cm·cm)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 空気が遮断された環境下でのブタジエン系重合体の熱劣化が防止されたでは たブタジエン系重合体組成物を提供する。

【解決手段】 ブタジエン系重合体および一般式(I)

$$Ar^1 \stackrel{X}{\searrow} Ar^2$$
 (I)

(式中、Ar¹、Ar²はそれぞれ独立に芳香環を示し、X、Yはそれぞれ独立に炭素数1または2のアルキレン基、酸素原子またはカルボニル基を示す。)で示される化合物を含有することを特徴とするブタジエン系重合体組成物。X、Yはそれぞれ独立に炭素数1または2のアルキレン基、酸素原子またはカルボニル基である。ブタジエン系重合体は、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共工会体、アクリロニトリルーブタジエンチンースチレン共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体または耐衝撃性ポリスチレンなどである。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社